

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-63272  
(P2001-63272A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

B 4 3 K 7/02

B 4 3 K 7/02

B 2 C 3 5 0

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-239105

(22)出願日

平成11年8月26日(1999.8.26)

(71)出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72)発明者 朝見 秀明

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

Fターム(参考) 2C350 GA01 GA03 GA04 NA10 NA11

NC04 NC09

(54)【発明の名称】 筆記具用インキ逆流防止体組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 筆記具のインキ成分に対し安定で、なおかつ長期に粘度変化や外観変化等が発生せず、インキ逆流防止性、耐衝撃性及び高速追従性に優れたインキ逆流防止体組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油から選ばれる一種又は二種以上の混合液体である第1の難揮発性液体、第2の難揮発性液体及び金属石鹸を含む筆記具用インキ逆流防止体組成物及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 筆記具のインキ収容筒内に直接収容したインキの後端面に配設され、インキの消費に従い前進するインキ逆流防止体であって、前記インキ逆流防止体が少なくとも  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油から選ばれる一種又は二種以上の混合液体である第 1 の難揮発性液体、第 2 の難揮発性液体及び金属石鹸を含むことを特徴とする筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 2】 前記第 2 の難揮発性液体が金属石鹸に対する良溶媒であることを特徴とする請求項 1 記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 3】 前記第 2 の難揮発性液体が精製鉱油及びポリブテンから選ばれる一種又は二種以上の混合液体であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 4】 前記金属石鹸がステアリン酸アルミニウムである請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 5】 前記金属石鹸が 1 ～ 10 重量%添加された請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 6】 前記第 2 の難揮発性液体に対する前記第 1 の難揮発性液体の配合比率（重量比）が 1 以上である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 7】 スプレッドメーター（平行板粘度計）での 1 分値が 25 乃至 50 mm（20℃の測定値）である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物。

【請求項 8】 前記第 2 の難揮発性液体を予め金属石鹸で増粘した後に前記第 1 の難揮発性液体と混合することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の筆記具用インキ逆流防止体組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記具用インキ逆流防止体組成物及びその製造方法に関する。さらに詳細には、インキ収容筒内に収容したインキの後端面にインキの消費に従い前進する高粘度流体である筆記具用インキ逆流防止体組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、筆記具用のインキ逆流防止体組成物として種々の提案がなされてきた。例えば特公平 6-47318 号公報には液状ポリブテンを基剤とし、微粒子シリカ或いはセルロース系のゲル化剤で増粘されたインキ逆流防止体が開示されている。又、特公平 1-10554 号公報には難揮発性溶剤をジベンジリデンソルビトール或いはトリベンジリデンソルビトールで増粘されたインキ逆流防止体が開示されている。

【0003】更に、実公昭 54-15705 号公報には膜板と組み合わせられたシリコングリースが、実公昭 60-2946 号公報にはワセリン、流動パラフィン、シリコンオイルの混合物からなるインキ逆流防止体が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来汎用のインキ逆流防止体のうち、ポリブテンを基油にしたものは筆記具用インキ中に配合されている染料、イオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の樹脂或いはナトリウムオマジン、石炭酸等の防腐剤、更にはシリコン系の消泡剤等との接触によりインキ逆流防止体の白濁現象や、増粘剤の効果減少による粘度低下が発生し、それによってインキの劣化等がひきおこされることがあった。これらの現象はポリブテンをナフテン系の炭化水素或いは極性基を有する有機溶剤に置き換えても同様に発生する。

【0005】また、難揮発性液体をゲル化させる増粘剤としては微粒子シリカ、デキストリン脂肪酸エステル、ベンジリデンソルビトール類及びアシル化アミノ酸誘導体等が代表的なものであるが、前記微粒子シリカ及びデキストリン脂肪酸エステルでゲル化されたインキ逆流防止体は粘度の温度依存性が大きく、高温時には粘度の低下によりインキ逆流动性が劣り、低温時には粘度上昇によりインキ追従が妨げられる。また、ベンジリデンソルビトール類及びアシル化アミノ酸誘導体は剪断による粘度低下や、経時により粘度が上昇し追従性が低下する等の問題が発生することがある。

【0006】本発明は、前記従来の問題点を解決するものであって、インキ中の成分による劣化が少なく、追従性及び逆流防止性能に優れたインキ逆流防止体を提供しようとするものである。尚、本発明において「前」とはペン先側を、「後」とはインキ逆流防止体側を指し、また「正立」とはペン先を上向き、「倒立」とはペン先を下向き状態にすることを示す。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は筆記具のインキ収容筒内に直接収容したインキの後端面に配設され、インキの消費に従い前進するインキ逆流防止体であって、前記インキ逆流防止体が少なくとも  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油から選ばれる一種又は二種以上の混合液体である第 1 の難揮発性液体、第 2 の難揮発性液体及び金属石鹸を含むことを要件とする。

【0008】また、前記第 2 の難揮発性液体が金属石鹸に対する良溶媒から選ばれる一種又は二種以上の混合液体であること、前記第 2 の難揮発性液体が精製鉱油及びポリブテンから選ばれる一種又は二種以上の混合液体であること、前記金属石鹸がステアリン酸アルミニウムであること、前記金属石鹸が 1 ～ 10 重量%添加されたこ

と、前記第2の難揮発性液体に対する前記第1の難揮発性液体の配合比率（重量比）が1以上であること及び、スプレッドメーター（平行板粘度計）での1分値が25乃至50mm（20℃の測定値）であること、更には、前記第2の難揮発性液体を予め金属石鹸で増粘した後に前記第1の難揮発性液体と混合することを特徴とする筆記具用インキ逆流防止体の製造方法等を要件とするものである。

【0009】ポリブテンに代表される従来のインキ逆流防止体の基油と比較して、本発明に用いられる第1の難揮発性液体である $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油はインキ逆流防止体の主成分として使用した場合、上記のインキ成分に対して安定性が高く、インキ逆流防止体或いはインキの劣化現象は発生しないが、その反面、安定性が高いために、増粘剤によるゲル化がやや困難である。

【0010】また、本発明の第2の難揮発性液体である精製鉱油は上記インキ成分に対して比較的安定であり、更に増粘剤の添加により安定なゲルを形成できるが、単独でインキ逆流防止体を調製すると、増粘剤の添加量にかかわらず形成されるゲルの硬さが十分ではなく、逆流防止性能が不足したり、正立放置によりインキ逆流防止体の一部がインキ中を上昇し、インキ流通路を塞ぎ、更には筆記不良或いは筆記不能現象をひき起こすことがある。

【0011】本発明者は第1の難揮発性液体が有する良好な安定性と第2の難揮発性液体のゲル形成能をインキ逆流防止体に適用すべく鋭意検討し、本発明を完成するに至った。すなわち、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油から選ばれる一種又は二種以上の混合液体である第1の難揮発性液体と精製鉱油、ポリブテン等金属石鹸に対する良溶媒から選ばれる一種又は二種以上の混合液体である第2の難揮発性液体と金属石鹸を混合することによりインキ成分に対する安定性とインキ逆流防止性能及び良好な追従性を併せ持つインキ逆流防止体が得られることを見いだした。

【0012】更には、第2の難揮発性液体を予めステアリン酸アルミニウム等の金属石鹸で増粘した後、第1の難揮発性液体と混合することによって、より安定なインキ逆流防止体を得られる。

【0013】本発明のインキ逆流防止体が良好な逆流防止性能を発現するためには第1の難揮発性液体である $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油から選ばれる一種又は二種以上の混合液体の動粘度が1000cSt以上であることが好ましい。また、第2の難揮発性液体はある程度のインキに対する安定性を有していれば特に限定されるものではないが、安定性、粘度、ゲル形成能等の特性

を考慮すると、高粘度潤滑油であるパラフィン系精製鉱油が好適に用いられる。前記精製鉱油のなかでも40℃の粘度が350cSt以上であり、一般にブライトストック油と称されているものが逆流防止性能とゲルの安定性に最も優れている。

【0014】尚、本発明の第2の難揮発性液体として、従来から汎用されているポリブテンも例示されている。ポリブテンが従来のように主要成分として配合されたインキ逆流防止体は前記したようにインキ成分との相互作用により、インキ逆流防止体或いはインキの劣化が発生してしまうが、本発明のように小割合の成分として他の難揮発性液体等と混合することにより、そのような不具合が解消されることも明らかとなった。

【0015】ここで、前記第2の難揮発性液体に対する前記第1の難揮発性液体の配合比率（重量比）は1以上が好ましい。前記第2の難揮発性液体は前記第1の難揮発性液体と比較すると分子量が低く、第2の難揮発性液体の配合割合が高い、即ち前記両者の配合比率（重量比）が1未満の場合、低分子量成分が増加しそれが経時により分離する傾向がある。分離した低分子量成分はインキ逆流防止体とインキ収容筒の界面に滲みだし、インキ逆流防止性能を低下させたり、正立放置によりインキ中を上昇しチップ後端のインキ流通路を塞いでしまうことがある。

【0016】又、増粘剤としては、ジベンジリデンソルビトール、トリベンジリデンソルビトール、アシル化アミノ酸等のアミノ酸誘導体、デキストリン脂肪酸エステル、12-ヒドロキシステアリン酸、疎水性微粒子シリカ、金属石鹸等が使用できるが、粘度の温度依存性が小さいこと、経時安定性が良好なことなどから金属石鹸が好適に用いられる。なかでもステアリン酸アルミニウムはゲルの透明性が高く、インキ成分に対して安定であり、長期間高温条件に放置しても分離や粘度変化が発生せず、最もインキ逆流防止体としての特性を満足するものである。

【0017】前記金属石鹸の添加量が1重量%未満では、得られたインキ逆流防止体の粘度が不足し、十分なインキ逆流防止性能が得られず、正立放置によりインキ逆流防止体及びインキがインキ収容筒後方へ流出してしまう。また、前記金属石鹸の添加量が10重量%以上の場合、得られたインキ逆流防止体の粘度が過大となり、インキ追従性能が低下するために筆記の際のインキ供給不足により、筆記線が途切れる等の不都合が発生する。従って、金属石鹸の添加量は1乃至10重量%が好ましい。

【0018】増粘剤として前記ステアリン酸アルミニウム単独の使用でもよいが、粘度調節、及び基油の分離防止のために他の増粘剤を補助的に添加しても良い。また、逆流防止性能向上のために低分子量ポリプロピレン（アタクチックポリプロピレン）やエチレン- $\alpha$ -オレ

フィン共重合体などのポリマーを添加したり、製造時の脱泡促進のためにシリコン系消泡剤を添加することもできる。

【0019】インキ逆流防止体の粘度（硬さ）を測定する方法の一つに、スプレッドメーター（平行板粘度計）がある。20℃におけるスプレッドメーターの測定値（以下SM値という）が25mm未満の場合は粘度が高すぎるため、インキ追従性が不足し、筆記の際筆記線が途切れることがある。また、SM値が50mm以上では粘度不足のため正立放置によりインキ逆流防止体及びインキがインキ収容筒後方へ流出してしまう。インキ逆流防止体の20℃におけるSM値は25乃至50mmが好\*

#### 実施例1

精製鉱油

40部

〔三菱石油（株）製、商品名；ダイヤモンドSN150ブライトストック、粘度480cSt（40℃）〕

ステアリン酸アルミニウム

6部

〔日本油脂（株）製、商品名；アルミニウムステアレート#900〕

上記の成分を混合し、135℃にて加温攪拌し、ステアリン酸アルミニウムを透明状に溶解させた後室温まで冷※20

α-オレフィンオリゴマー

39部

〔モービル石油（株）製、商品名；Mobil SHF-403、粘度400cSt（40℃）〕

エチレン-α-オレフィンコオリゴマー

15部

〔三井石油化学（株）製、商品名；ルーカントHC-600、粘度9850cSt（40℃）〕

上記の成分を混合し、第1の難揮発性液体を得た。上記第1の難揮発性液体と、第2の難揮発性液体のゲル化物を三本ロールにて混合することにより均一なインキ逆流★

★防止体を作成した。このインキ逆流防止体の20℃におけるSM値は43mmであった。

【0022】

#### 実施例2

精製鉱油

30部

〔出光興産（株）製、商品名；ダイアナ フレシアW-380、粘度409cSt（40℃）〕

ステアリン酸アルミニウム

5部

〔日本油脂（株）製、商品名；アルミニウムステアレート#600〕

上記の成分を混合し、140℃にて加温攪拌し、ステアリン酸アルミニウムを透明状に溶解させた後室温まで冷却し、第2の難揮発性液体のゲル化物を得た。第1の難揮発性液体であるエチレン-α-オレフィンコオリゴマー〔三井石油化学（株）製、商品名；ルーカントHC-150、粘度2200cSt（40℃）〕65部と上記☆

☆第2の難揮発性液体のゲル化物35部を三本ロールにて混合することにより均一なインキ逆流防止体を作成した。このインキ逆流防止体の20℃におけるSM値は35mmであった。

【0023】

#### 実施例3

精製鉱油

36部

〔出光興産（株）製、商品名；ダイアナ フレシアW-380、粘度409cSt（40℃）〕

ステアリン酸アルミニウム

4部

〔日本油脂（株）製、商品名；アルミニウムステアレート#900〕

上記の成分を混合し、140℃にて加温攪拌し、ステアリン酸アルミニウムを透明状に溶解させた後室温まで冷

却し、第2の難揮発性液体のゲル化物を得た。

エチレン-α-オレフィンコオリゴマー

59部

7

8

〔三井石油化学（株）製、商品名：ルーカントHC-100、粘度1300 cSt (40℃)〕

微粒子シリカ

1部

〔日本アエロジル工業（株）製、商品名：アエロジルR972〕

上記第1の難揮発性液体であるエチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー、微粒子シリカ及び第2の難揮発性液体の20℃におけるSM値は37mmであった。  
のゲル化物を、三本ロールにて混合することにより均一\* 【0024】

比較例1

ポリブテン

95部

〔日本石油（株）製、商品名：ポリブテン15H、粘度550 cSt (40℃)〕

ステアリン酸アルミニウム

5部

〔日本油脂（株）製、商品名：アルミニウムステアレート#600〕

上記の原料を混合し、140℃で加温攪拌しステアリン酸アルミニウムが透明状に溶解した後室温まで冷却しインキ逆流防止体を得た。このインキ逆流防止体の20℃※ 【0025】

比較例2

ポリブテン

99部

〔日本石油（株）製、商品名：ポリブテン15H、粘度550 cSt (40℃)〕

Nラウロイル-アシル化アミノ酸

1部

〔味の素（株）製、商品名：GP-1〕

上記の原料を混合し、150℃で加温攪拌しNラウロイル-アシル化アミノ酸が透明状に溶解した後室温まで冷却しインキ逆流防止体を得た。このインキ逆流防止体の★ 【0026】

比較例3

精製鉱油

95部

〔三菱石油（株）製、商品名：ダイヤモンドSN150ブライトストック、粘度480 cSt (40℃)〕

ステアリン酸アルミニウム

5部

〔日本油脂（株）製、商品名：アルミニウムステアレート#900〕

上記の原料を混合し、140℃で加温攪拌しステアリン酸アルミニウムが透明状に溶解した後室温まで冷却しインキ逆流防止体を得た。このインキ逆流防止体の20℃☆ 【0027】

比較例4

エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー

99部

〔三井石油化学（株）製、商品名：ルーカントHC-150、粘度2200 cSt (40℃)〕

Nラウロイル-アシル化アミノ酸

1部

〔味の素（株）製、商品名：GP-1〕

上記の原料を混合し、150℃で加温攪拌しNラウロイル-アシル化アミノ酸が透明状に溶解した後室温まで冷却しインキ逆流防止体を得た。このインキ逆流防止体の◆ 【0028】

比較例5

エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー

95部

〔三井石油化学（株）製、商品名：ルーカントHC-150、粘度2200 cSt (40℃)〕

ステアリン酸アルミニウム

5部

〔日本油脂（株）製、商品名：アルミニウムステアレート#900〕

上記の原料を混合し、140℃で加温攪拌しステアリン酸アルミニウムが透明状に溶解した後室温まで冷却し

た。この比較例はインキ逆流防止体としてはゲル化が不十分であったのでSM値は測定しなかった。

#### 【0029】性能試験1

先端に0.7mm径の超硬合金製ボールを抱持したステンレススチール製のボールペンチップを取り付けた内径\*

性能試験溶液（「部」は「重量部」を表わす）

ポリビニルアルコール

5.0部

〔日本合成化学工業（株）製、商品名：ゴーセノールGL-05〕

キサントゲム

0.5部

〔大日本製薬（株）製、商品名：エコーガム〕

#### 【0030】界面状態試験

前記、それぞれのインキ逆流防止体と性能試験溶液を充填した試験用筆記具を正立及び倒立で50℃に7日間放置後、目視で「試験液－インキ逆流防止体界面」の状態を観察した。

#### 基油分離試験

前記、それぞれのインキ逆流防止体と性能試験溶液を充填した試験用筆記具を正立で50℃に30日間放置後、目視で基油の分離状態を観察した。

【0031】界面状態試験及び基油分離試験の結果を下記の表に示す。尚、それぞれの試験において結果は以下の基準で判定した。

#### 界面状態試験

○：試験液－インキ逆流防止体界面に異常が認められない。

△：試験液－インキ逆流防止体界面にやや崩れが認められる。

×：試験液－インキ逆流防止体界面に明らかな崩れが認められる。

#### 基油分離試験

○：基油の分離が認められない。

△：やや基油の分離傾向が認められる。

×：インキ逆流防止体の一部或いは全部が試験液中又はチップ後端位置に移行している。

#### 【0032】

#### 【表1】

\*3. 8mmのポリプロピレン製パイプに、下記組成の性能試験溶液（透明ゲル状溶液）と、前記実施例1乃至3及び前記比較例1乃至5のインキ逆流防止体を充填したものを試験用筆記具とした。

	界面状態試験	基油分離試験
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
比較例1	×	○
比較例2	×	△
比較例3	○	△
比較例4	○	×
比較例5	—	—

#### 【0033】性能試験2

前記の筆記具に充填した性能試験溶液を、着色剤としてカーボンブラック7部、剪断減粘性付与剤としてキサントゲム0.3部、添加剤としてポリエーテル変性シリコーン0.2部、水92.5部を混合、攪拌したインキに置き換えて試験用筆記具とした。

#### 耐逆流試験

前記したそれぞれのインキ逆流防止体と上記インキを充填した試験用筆記具を正立状態で4フィートの高さより落下し、インキ逆流防止体の状態を目視で観察した。前記したそれぞれのインキ逆流防止体と上記インキを充填した試験用筆記具を正立状態で50℃に30日間放置した後筆記し、インキ追従性を評価した。

【0034】耐逆流試験及び経時後追従性試験の結果を下記の表に示す。尚、それぞれの試験において結果は以下の基準で判定した。

#### 耐逆流試験

○：試験液－インキ逆流防止体界面に異常が認められない。

△：試験液－インキ逆流防止体界面にやや崩れが認められる。

×：インキの逆流が認められる。

#### 50 経時後追従性試験

○：インキが問題なく追従する。

△：低速筆記では問題ないが、高速筆記で筆跡が途切れる。

×：正常に筆記できない。

【0035】

【表2】

	耐逆流試験	経時後追従試験
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
比較例1	○	○
比較例2	×	△
比較例3	×	○
比較例4	○	△
比較例5	—	—

【0036】尚、比較例5についてはインキ逆流防止体に要求される粘度まで達しなかったため、筆記具の組み立てができず、性能試験からは除外した。

【0037】

【発明の効果】本発明は、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー及びイソパラフィン油から選ばれる一種又は二種以上の混合溶液である第1の難揮発性液体、第2の難揮発性液体及び金属石鹸を含む組成とすることにより、インキ成分の影響を受けることなく、長期に粘度変化、外観の変化が発生することなく、逆流防止性能及び高速筆記追従性等インキ逆流防止体に要求される特性を満足する筆記具用インキ逆流防止体を提供するものである。